

2011 Chinese Materials Conference

Study on output characteristics of hot-pressed Bi_2Te_3 based thermoelectric generator

Weiqiang Cao^{a,*}, Junling Gao^{b,c}, Jianzhong Zhang^a

^aGuangdong Fuxin Electronic Technology Co.,Ltd., Foshan Guangdong 528306,China

^bSchool of Mechanical and Auto Engineering, South China University of Technology, Guangzhou Guangdong 510641,China

^cHebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018,China

Abstract

In this study, hot pressing technique is introduced to prepare BiTe thermoelectric material, and the hot-pressed and zone-melted BiTe materials are used to make thermoelectric generator(TEG)(TEG1-127-1.4-1.6-250), respectively. The output power performance testing and life test for the TEG are carried out. Results show that the output power performance of hot-pressed BiTe TEG is almost similar with that of zone-melted BiTe TEG in the BOL-Beginning of the life. The maximum output power of 6.22 W and 6.35 W is reached for the hot-pressed and zone-melted BiTe TEG with the hot side temperature of 250 °C and cold side temperature of 30 °C, respectively. However, the reliability of hot-pressed BiTe TEG is higher than that of zone-melted BiTe TEG. The decay rate of the open-circuit voltage and maximum output power, and the growth rate of the dynamic inner-resistance of hot-pressed BiTe TEG are much lower than those of zone-melted BiTe TEG with the hot side temperature of 250 °C and total using time of 2200 h in the life test.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society [Open access under CC BY-NC-ND license](#).

Keywords: thermoelectric generator; BiTe; hot pressing; maximum output power; life test

热压碲化铋材料温差发电组件的输出特性研究

曹卫强^a, 高俊岭^{b,c}, 张建中^a

^a广东富信电子科技有限公司, 广东佛山 528306, 中国

^b华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广东广州 510641, 中国

^c河北科技大学, 河北石家庄 050018, 中国

* Corresponding author. Tel.: +86-757-2290-2770; fax: +86-757-2290-2770.

E-mail address: caowq@whut.edu.cn.

摘要

采用热压工艺制备了碲化铋温差电材料。将热压和常规区熔碲化铋材料分别用于制作 TEG1-127-1.4-1.6-250 型温差发电组件，测试了发电组件的输出性能，并进行了寿命试验。研究结果表明，热压碲化铋材料发电组件寿命初期的输出性能接近常规区熔碲化铋材料发电组件，在热面温度 250℃，冷面温度 30℃下，热压及区熔碲化铋材料发电组件寿命初期的最大输出功率分别达到 6.22W 和 6.35W。但是热压碲化铋材料发电组件的可靠性大大高于区熔碲化铋材料组件，在热面温度 250℃，2200 h 的寿命试验中，热压碲化铋材料组件的开路电压、最大输出功率衰减率以及动态内阻增长率均低于区熔碲化铋材料组件。.

关键词：温差发电组件；碲化铋；热压；最大输出功率；寿命试验

温差发电组件（以下简称 TEG）是利用半导体的 Seebeck 效应将热能直接转化为电能的一种发电装置，利用它可以直接把低品位的热能转换为电能。在能源问题和环境问题日益严重的今天，它的实际应用已越来越引起人们的关注^[1-5]。

TEG 是一种类似三明治结构的组件，其结构如图 1 所示，组件冷热端为绝缘陶瓷，中间为通过导电体（导流片和焊料）串联的由 P、N 型温差电材料制成的温差电元件。按热端工作温度分类，TEG 所用的温差电材料主要有高温范围的锗硅合金、硅铁合金（700℃以上）、中温范围的碲化铅及其合金（400~700℃）以及低温范围的碲化铋及其合金（400℃以下）。目前应用较为广泛的 TEG 多采用碲化铋材料及其合金。

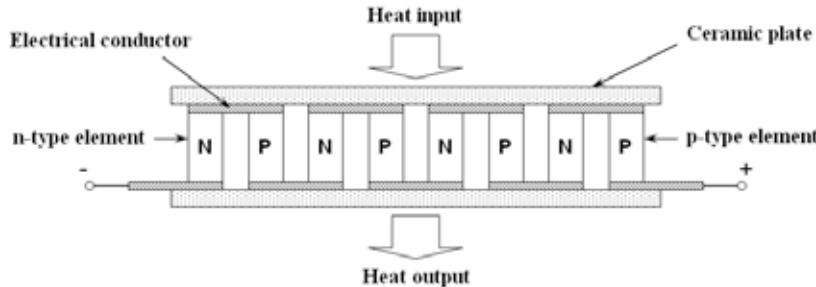


图 1. TEG 基本结构示意图

Fig. 1. The structure schematic diagram of TEG

TEG 作为一种发电装置，其输出功率和转换效率直接决定了其应用，而随着 TEG 的应用日益广泛，特别是航天及军事领域的应用对 TEG 的寿命和可靠性提出了更高的要求。在 TEG 中，温差电材料作为核心部件，其无量纲优值系数不仅反映了 TEG 的发电效率，而其温差电性能的稳定性和机械性能的好坏直接影响 TEG 的寿命及可靠性。对于温差电材料而言，良好的制备工艺不仅可以优化材料的温差电性能，而且还可以改善材料的物理特性，从而有利于提高 TEG 在使用过程中的可靠性。本文采用热压工艺制备了碲化铋温差电材料，并将热压和商业化区熔碲化铋材料分别制作 TEG1-127-1.4-1.6-250 型 TEG，测试了 TEG 的电输出性能，并通过寿命试验研究了 TEG 在模拟使用过程中电输出性能的衰减规律以及材料制备工艺对 TEG 可靠性的影响。

1. 实验

采用热压工艺制备碲化铋温差电材料。按 n 型 $(Bi_2Te_3)_x(Bi_2Se_3)_{1-x}$ 和 p 型 $(Bi_2Te_3)_y(Sb_2Te_3)_{1-y}$ 的

化学计量比称量 Te, Bi, Sb 和 Se 单质 (纯度为 99.99 %) 和适量杂质, 分别装入硬质玻璃管中在 1.5×10^{-1} Pa 下密封后放入摇摆电阻炉中熔炼。将熔炼后的多晶锭区熔长晶后机械粉碎并且筛分, 取粒径 180~250 μm 的 n 型和 p 型粉末分别在压力 200MPa、温度 450~500 °C 下热压 30~60min, 制备成 30mm×25mm 的热压块体材料。将制备的热压碲化铋材料和广东富信电子科技有限公司生产的商业化区熔碲化铋材料分别制作 TEG1-127-1.4-1.6-250 型 TEG (TEG1-127-1.4-1.6-250 表示一级温差发电组件, 其内部温差电元件有 127 对, 温差电元件截面尺寸为 1.4 mm×1.4 mm, 温差电元件的高度为 1.6 mm, 长期工作温度为 250 °C)。

温差电材料的电导率和 Seebeck 系数在日本真空理工株式会社生产的 ZEM-1 型热电性能测试系统上同时测得, 测试温度为 300~500K; TEG 的开路电压和动态内阻在自行研制的 TEG 温差发电性能测试装置上同时测得, 测试热面温度为 250 °C, 冷面温度为 30 °C; TEG 寿命试验在武汉力兴测试设备有限公司生产的 TEG-1 型温差发电器性能测试设备上进行, 试验热面温度为 250 °C, 冷面采用铝散热器自然散热, 温度随环境温度变化在 95~100 °C 之间略有波动, 温差发电组件的开路电压 \mathcal{E} 、动态内阻 R_{in} 由测试设备每间隔 1 h 采集并记录一次, 实验周期为 2200 h。文中最大输出功率 P_{max} 由公式 $P_{max} = \frac{\mathcal{E}^2}{4R_{in}}$ 计算得到。

2. 结果与讨论

2.1. 温差电材料性能

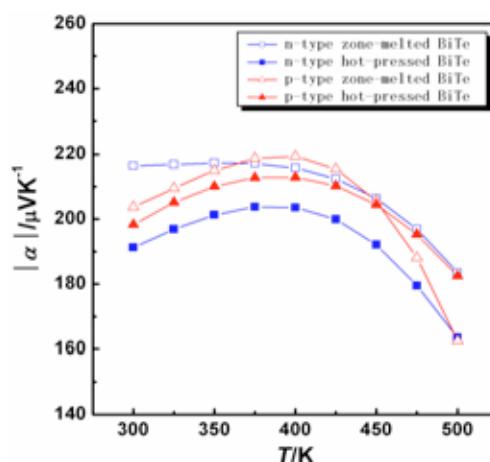


图 2. 热压和区熔碲化铋材料的 Seebeck 系数绝对值 $|\alpha|$ 随温度 T 的变化规律曲线

Fig. 2. Absolute value of Seebeck coefficient $|\alpha|$ as a function of temperature T for the hot pressing and zone melting BiTe materials

图 2 为热压和区熔碲化铋材料的 Seebeck 系数绝对值 $|\alpha|$ 随温度 T 的变化规律曲线。从图中可以看出, 碲化铋材料的 Seebeck 系数绝对值随着温度的增加先增加后降低。其中, 热压制备的 n 型碲化铋材料的 Seebeck 系数绝对值低于区熔碲化铋材料, 但是其 Seebeck 系数绝对值峰值向高温方向发生了偏移, 这对于温差发电来说是有利的。热压制备的 p 型碲化铋材料的 Seebeck 系数绝对值在 300~450K 的温区范围内略低于区熔碲化铋材料, 但是在 450~500K 温区范围内高于区熔材料。

图 3 为热压和区熔碲化铋材料的电导率 σ 随温度 T 的变化规律曲线。从图中可以看出, 碲化铋材料的电导率随着温度的增加而降低。其中, 热压制备的 n 型碲化铋材料的电导率高于区熔碲化铋材料, 而热压制备的 p 型碲化铋材料的电导率在室温下与区熔碲化铋材料相当, 在 500K 下

略高于区熔材料。

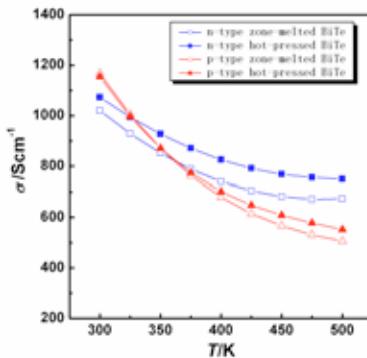


图 3. 热压和区熔碲化铋材料的电导率 σ 随温度 T 的变化规律曲线

Fig. 3. Electrical conductivity σ as a function of temperature T for the hot pressing and zone melting BiTe materials

2.2. TEG 电输出性能

图 4 为热压和区熔碲化铋材料 TEG 的开路电压随温差的变化规律曲线, 从图中可以看出, TEG 的开路电压随温差的增加而增加, 但并不是线性增加, 这主要是由于随着热面温度的变化温差电材料的 Seebeck 系数发生变化所致。另外, 热压材料 TEG 的开路电压略低于区熔材料 TEG, 这主要与热压碲化铋材料的 Seebeck 系数在大部分温区范围内低于区熔材料有关。

图 5 为热压和区熔碲化铋材料 TEG 的动态内阻随温差的变化规律曲线。从图中可以看出, TEG 的动态内阻随温差的增加而增加, 这主要是由于碲化铋材料的电导率随着温度的增加而降低所致。另外, 热压材料 TEG 的动态内阻在绝大多数温区范围内低于区熔材料 TEG, 这主要与热压碲化铋材料的电导率高于区熔材料有关。

图 6 为热压和区熔碲化铋材料 TEG 的最大输出功率随温差的变化规律曲线。从图中可以看出, TEG 的最大输出功率随温差的增加而增加。在热面温度 250°C, 冷面温度 30°C 下, 热压和区熔碲化铋材料 TEG 的最大输出功率分别达到 6.22W 和 6.35W。

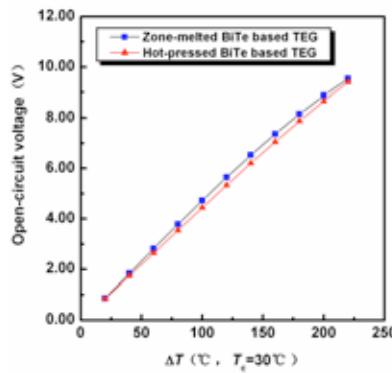


图 4. 热压和区熔碲化铋材料 TEG 的开路电压随温差的变化规律曲线

Fig. 4. Open-circuit voltage as a function of temperature difference for the hot pressing and zone melting BiTe materials TEG

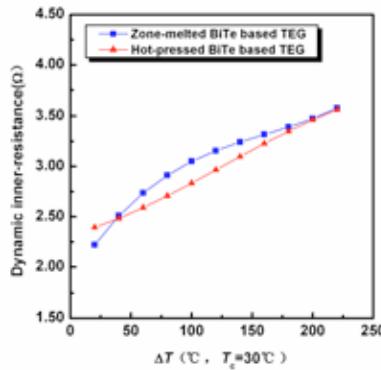


图 5. 热压和区熔碲化铋材料 TEG 的动态内阻随温差的变化规律曲线

Fig. 5. Dynamic inner-resistance as a function of temperature difference for the hot pressing and zone melting BiTe materials TEG

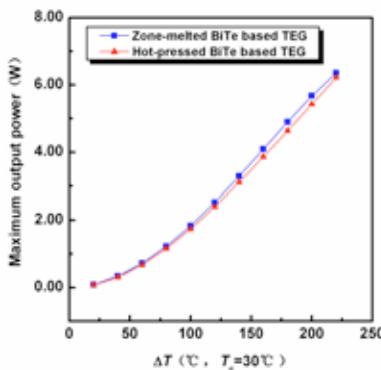


图 6. 热压和区熔碲化铋材料 TEG 的最大输出功率随温差的变化规律曲线

Fig. 6. Maximum output power as a function of temperature difference for the hot pressing and zone melting BiTe materials TEG

2.3. TEG 寿命试验

图 7 为热压和区熔碲化铋材料 TEG 的开路电压随时间的变化规律曲线。由图中可以看出, 碲化铋材料 TEG 的开路电压在试验开始阶段衰减较快, 而在 1500 h 后衰减趋于平缓, 这主要是由于焊料中的 Sn 或导流片中的 Cu 原子通过固体扩散作用进入到温差电材料所致, 而随着时间及扩散作用的进行, 温差电材料中的杂质原子浓度不断增加, 从而抑制了扩散作用的进行, 导致扩散作用逐渐减弱, 使得 TEG 的开路电压随时间的变化趋于平缓。另外从图中可以看出, 区熔材料 TEG 的开路电压开始阶段的衰减速率大大高于热压材料 TEG, 这可能与不同工艺制备的碲化铋材料微观结构不同有关。研究表明杂质原子在碲化铋材料中扩散系数与晶体取向有关, 有人测量了 Cu 原子在碲化铋材料 a 轴和 c 轴的扩散系数发现, Cu 原子在 a 向的扩散系数要远远高于 c 向, 这是由于在碲化铋晶体中 Te⁽¹⁾层间连接较弱, 且空间较大, Cu 原子移动方便, 容易占据 Te⁽¹⁾层之间的空位^[6]。相对于热压碲化铋材料, 区熔碲化铋材料具有很强的结晶取向性, 这就导致杂质原子在区熔材料中的扩散速度要远远高于热压材料, 从而导致区熔材料 TEG 的开路电压在开始阶段的衰减速率高于压制材料 TEG。

图 8 为热压和区熔碲化铋材料 TEG 的动态内阻随时间的变化规律曲线。由图中可以看出, 碲化铋材料 TEG 的动态内阻在开始 150h 阶段衰减最快, 这可能主要是由于杂质原子的扩散; 在 150 h 之后 TEG 的动态内阻以一定的衰减速率不断增大。其中热压材料 TEG 的动态内阻衰减速率明显低于区熔材料 TEG, 这除了与杂质原子在不同材料中的扩散速率不同有关外, 还有可能与材料的机械强度有关。TEG 在使用过程中由于其结构材料 (如陶瓷片、导流条) 与温差电材料的热膨胀系数不同, 在冷热面温度发生变化时就会在温差电元件接头处产生很大的热应力。区熔碲化铋材料由于具有很强的取向性, 晶体易沿 (0001) 面发生解理, 在热应力的作用下组件容易在元件接头处产生微裂纹, 导致动态内阻增加。相对于区熔材料, 热压材料具有更高的强度 (热压材料的剪切强度可达 22.8MPa, 而区熔碲化铋材料平行于解理面方向的剪切强度只有 5MPa 左右^[7]), 可减弱取向晶体沿生长轴方向发生劈裂和解理的现象, 大大增加 TEG 在使用过程中的可靠性。

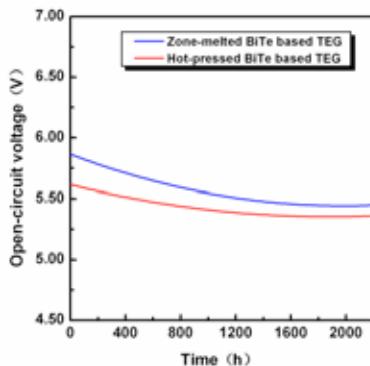


图 7. 热压和区熔碲化铋材料 TEG 的开路电压随时间的变化规律曲线

Fig. 7. Open-circuit voltage as a function of time for the hot pressing and zone melting BiTe materials TEG

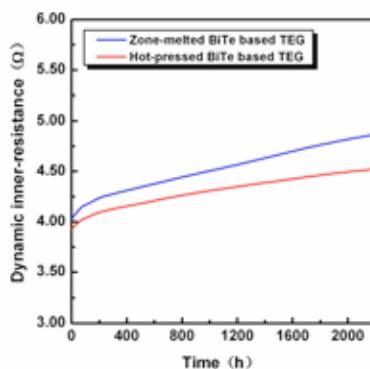


图 8. 热压和区熔碲化铋材料 TEG 的动态内阻随时间的变化规律曲线

Fig. 8. Dynamic inner-resistance as a function of time for the hot pressing and zone melting BiTe materials TEG

图 9 为热压和区熔碲化铋材料 TEG 的最大输出功率随时间的变化规律曲线。由图中可以看出, 碲化铋材料 TEG 的最大输出功率在开始阶段衰减较快, 随后逐渐变得缓慢, 其中热压材料 TEG 的最大输出功率衰减速率小于区熔材料 TEG, 其最大输出功率在 1100h 后高于区熔材料

T E G .

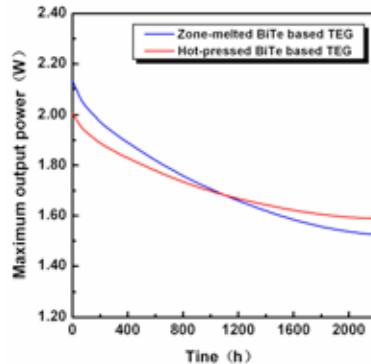


图 9. 热压和区熔碲化铋材料 TEG 的最大输出功率随时间的变化规律曲线

Fig. 9. Maximum output power as a function of time for the hot pressing and zone melting BiTe materials TEG

3. 结论

本文采用热压工艺制备了碲化铋温差电材料，并将热压和商业化区熔碲化铋材料分别制作 TEG1-127-1.4-1.6-250 型 TEG，测试了其电输出性能，并通过寿命试验研究了 TEG 在模拟使用过程中电输出性能的衰减规律以及材料制备工艺对 TEG 可靠性的影响，得到以下结论：

1. 热压制备的 n 型碲化铋材料的 Seebeck 系数绝对值低于区熔碲化铋材料；p 型碲化铋材料的 Seebeck 系数绝对值在 300~450K 的温区范围内略低于区熔碲化铋材料，在 450~500K 温区范围内高于区熔材料。
2. 热压制备的 n 型碲化铋材料的电导率高于区熔碲化铋材料；p 型碲化铋材料的电导率在室温下与区熔碲化铋材料相当，在 500K 时略高于区熔材料。
3. 热压碲化铋材料 T E G 寿命初期的输出性能接近常规区熔碲化铋材料 T E G，在热面温度 250℃，冷面温度 30℃下，热压及区熔碲化铋材料 TEG 寿命初期的最大输出功率分别达到 6.22W 和 6.35W。
4. 热压碲化铋材料 TEG 的可靠性大大高于区熔碲化铋材料 TEG，在热面温度 250℃，2200 h 的寿命试验中，热压碲化铋材料 TEG 的开路电压、最大输出功率衰减率以及动态内阻增长率均低于区熔碲化铋材料 TEG。

References

- [1] Kish M, Nemoto H, Hamao T, et al. Micro-thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy sources. *Proceedings of 18th International Conference on Thermoelectric*. USA: Baltimore, 1999, p. 301-307.
- [2] Fleurial JP, Ryan MA, Borshchevsky A, et al. Microfabricated thermoelectric power generation devices:US, 2003;0041892 A1[P]. 2003.
- [3] Vican J, Gajdeczko BF, Dryer FL, et al. Development of a micro reactor as a thermal source for MEMS power generation. The 29th Symposium (International) on Combustion, Japan: Sapporo, 2002.
- [4] Glosch H, Ashauer M, Pfeiffer U, et al. Thermoelectric converter for energy supply. *Sensors and Actuators, A Physical* 1999;74(1):246-250.
- [5] Yajima M, Sugiyama S. Self-standing polysilicon-metal thermopile for MPG. *T-IEE Japan* 2002;122(5):256.
- [6] Zhang J Z. Reliability of thermoelectric coolers. *Chinese Journal of Power Sources* 1995;19(6):36-40.
- [7] Lu BH, Zhao XB, Ni HL, et al. Microstructures and properties of Bi₂Te₃ -based thermoelectric materials prepared by hot pressing. *Ornace material science and engineering* 2004;27(3):13-16.